

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-298341

(43)Date of publication of application : 12.11.1996

(51)Int.Cl.

H01L 33/00

(21)Application number : 07-127175

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 26.04.1995

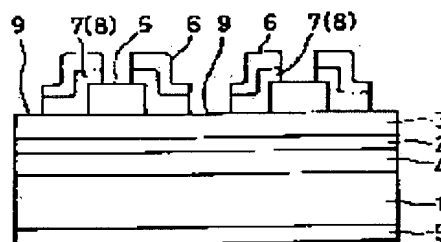
(72)Inventor : TAKEUCHI RYOICHI  
MITANI KAZUHIRO  
KOBAYASHI TERUYUKI  
USUDA MASAHIKO  
KAMEMURA TAKAYUKI  
YOSHIOKA ATSUSHI  
SUGAWARA TAKUO

## (54) LIGHT EMITTING DIODE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve moistureproofness of an element surface, prevent decrease of luminous output, and improve the life of an element, by forming a thin film composed of insulating inorganic material, on the light emitting surface of a light emitting diode, and forming a thin thermosetting resin film on the thin inorganic film.

**CONSTITUTION:** A clad layer 4 is grown on a P-type GaAs substrate 1, and further an active layer 2 and an N-type GaAs clad layer 3 are grown. An AuBe electrode 5 is formed. A thin film composed of insulating inorganic material is formed on the light emitting surface of a light emitting diode, and a thin thermosetting resin film is formed on the thin inorganic film. Resin is soft as compared with inorganic material, so that, when resin of high stress is used as a molding resin, the thin resin film as mold resin relieves the stress. Hence the stress applied to the thin inorganic film is reduced. Thereby the deterioration of luminous output due to moisture and the decrease of luminous output due to stress applied to the molding resin can be prevented.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.11.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 06.07.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2004-16090

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 04.08.2004

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-298341

(43) 公開日 平成8年(1996)11月12日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

H 0 1 L 33/00

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 L 33/00

技術表示箇所

A

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-127175

(22) 出願日 平成7年(1995)4月26日

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 竹内 良一

埼玉県秩父市大字下影森1505昭和電工株式  
会社秩父工場内

(72) 発明者 三谷 和弘

埼玉県秩父市大字下影森1505昭和電工株式  
会社秩父工場内

(72) 発明者 小林 輝幸

埼玉県秩父市大字下影森1505昭和電工株式  
会社秩父工場内

(74) 代理人 弁理士 菊地 精一

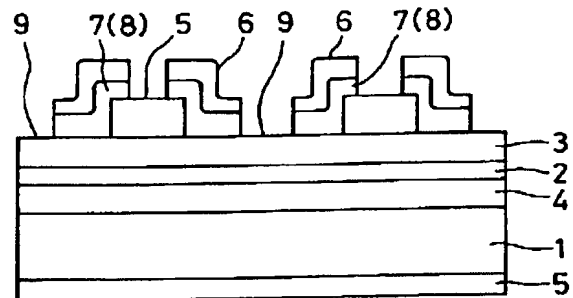
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光ダイオード

(57) 【要約】

【目的】 素子表面の防湿性を向上させ、発光出力の低下を防ぎ素子寿命の向上を図る。

【構成】 発光ダイオードの発光面に絶縁性の無機質からなる薄膜を形成し、その上に熱硬化性樹脂薄膜を形成した発光ダイオード。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 発光ダイオードの発光面に絶縁性の無機質からなる薄膜を形成し、その上に熱硬化性樹脂薄膜を形成したことを特徴とする発光ダイオード。

【請求項 2】 熱硬化性樹脂がイミド結合を有する樹脂である請求項 1 に記載の発光ダイオード。

【請求項 3】 熱硬化性樹脂が感光基を有する樹脂である請求項 1 または 2 に記載の発光ダイオード。

【請求項 4】 熱硬化性樹脂のガラス転移点が 160℃ 以上である請求項 1～3 のいずれかに記載の発光ダイオード。

【請求項 5】 無機質からなる薄膜が、酸化珪素、窒化珪素、シリコンオキシナイトライドの少なくとも一つである請求項 1 に記載の発光ダイオード。

【請求項 6】 無機質の薄膜の厚さが、0.05～0.5μm、熱硬化性樹脂の薄膜の厚さが 0.2～20μm である請求項 1～5 のいずれかに記載の発光ダイオード。

【請求項 7】 発光層または発光面がアルミニウムを含む化合物半導体結晶により形成されていることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の発光ダイオード。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は発光素子に係り、特に素子表面を特定の物質で保護し、発光出力の劣化を防ぐ発光素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】化合物半導体を用いた発光素子は、一般的に発光ダイオード（以下 LED と略す）と呼ばれている。例えば III-V 族化合物半導体を用いた LED では、GaP、GaAsP、GaAs、GaAlAs が用いられている。しかし、これらの化合物半導体は、湿度に長時間曝された場合に、素子表面が酸化され、その酸化膜が光を通しにくくするために発光出力が低下するという欠点がある。発光素子を工業的に使用する場合には、一般に発光素子をエポキシ樹脂で完全に封止し、LED ランプを形成して使用されるが、この樹脂は防湿性に劣り、大気中の水分が侵入することを許すため、化合物半導体の発光素子表面の酸化を防ぐことが出来ない。特に、GaAlAs 系 LED は水分により酸化され易く、その結果、発光出力の低下が発生し、ディスプレイや信号機など屋外で LED を利用する場合は大きな障害になる。また、その対策として使用するエポキシ樹脂を難吸湿性の硬度の高いものに変えることは可能であるが、それらの樹脂は応力が大きく、外部応力に対し極めて弱い化合物半導体結晶に使用した場合には、結晶欠陥を誘発し、逆に発光出力を低下させることとなる。そこで表面酸化を防ぐために、表面保護膜を利用した様々な検討が行われている。例えば、化学的表面処理により自然酸化膜を形成する方法（例えば、第 4 2 回応用物理学

会予稿集、600 頁、9a-D-3、1981、第 4 4 回応用物理学会予稿集、485 頁、28a-H-3、1983、及び特開平 4-216683 等）や酸化珪素、窒化珪素、シリコンオキシナイトライドの保護膜を形成する方法（例えば、特開昭 62-20383、特開平 1-226181、特開 4-167569、菅野卓雄著、半導体プラズマプロセス技術、産業図書等）が提案されている。また、特定の屈折率を持つポリイミドなどの樹脂で表面を覆い、発光効率を向上する事も実施されている。しかし、耐湿性が劣るため保護膜としては、利用されていない。

## 【0003】

【発明が解決すべき課題】自然酸化膜を形成する方法だけでは化合物半導体表面と酸化膜界面の密着性が弱く、緻密な膜を成長させることが困難な為、完全に水分を防ぐことは出来ない。酸化珪素や窒化珪素を表面保護膜として利用する場合、モールド樹脂による外部応力や GaAs 等の III-V 族化合物半導体と熱膨張係数に差が有るため、応力が生じ、半導体表面に結晶欠陥を誘発したり、窒化珪素膜等にクラックが入り長期間の使用に耐えられる信頼性を得られないという問題が有った。そのため、III-V 族化合物半導体表面に酸化珪素膜を形成し、さらに窒化珪素膜を形成するという複合膜が使用されたり、シリコンオキシナイトライド膜が採用されたりしているが、それでも、これら膜の欠点を完全に補い、完全なパッシベーション膜を得ることは難しい。また、有機樹脂膜は、無機膜に比べ耐湿性に劣り長期間の信頼性が得られない。従来の方法では、発光素子を水分から保護することは難しく、高温・高湿下の厳しい環境の基で長時間使用されても、光出力の劣化を防ぎ、且つ、生産性を損なわない新たな保護膜の形成方法が望まれている。一方、LED チップをモールド樹脂で封止する際に、吸水性の低い樹脂を選択することで或る程度耐湿性の向上は計られるが、吸湿性の低い樹脂は応力が大きく III-V 族化合物半導体は応力に対し弱い為、逆に応力劣化を引き起こす原因となる。また、甚だしい場合は、酸化珪素や窒化珪素等の膜にクラックを発生させ、耐湿性までを損なうという悪影響が生じる場合がある。これら、樹脂の応力対策も発光ダイオードチップの信頼性をより高める為には解決しなければならない問題である。本発明は、上記問題点を解決するためのもので、素子表面の防湿性を向上させ、発光出力の低下を防ぎ素子寿命の向上を図るとともに、生産性の上でも支障が無い発光素子を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者は前記課題を解決すべく鋭意研究した結果、電極領域以外の化合物半導体表面上に酸化珪素、窒化珪素、シリコンオキシナイトライド等の無機からなる薄膜を形成し、その上にポリイミド、環状オレフィン系樹脂等からなる熱硬化性

樹脂の薄膜を形成させることにより前記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】本発明で使用する半導体基板は、GaAs、GaP、InPなど通常使用されている発光ダイオード用半導体基板が使用できる。LEDの構造としては、活性層やクラッド層に、GaAlAs、AlInGaP、AlGaIn等Al成分を含んだ層を有する場合のものが最も効果的であるが、通常のLEDで利用されるGaAsやGaPのホモ接合やGaAlAs/GaAsの様なヘテロ接合でも適用上問題ない。活性層の厚みは、0.5〜30μmが望ましいが、クラッド層では、2μm以上が望ましい。成長法は液相エビタキシャル成長法がコスト的に最適であるが、ハライド系の気相エビタキシャル成長法、有機金属を利用したMOCVD法やMBE法も利用できる。電極は、オーミック特性が得られボンディングを損なわない材質のものであればどのような材質のものでも利用できる。

【0006】酸化珪素や窒化珪素等の保護膜は一般にCVDと呼ばれる気相法で形成される。様々なCVDの中で、反応温度が低いプラズマCVD法が密着性の点で優れているが、熱分解CVD法でもよく、最適な厚みは0.02μm〜0.5μmの範囲である。薄ければ、パッシベーション膜としての働きに欠け、厚い場合は応力歪みによるクラックの発生が懸念される。また、ガラスレジンなど無機質の珪素樹脂を溶剤に分散させた薬液を、スピンナーなどによりウェーハ表面に均一に塗布し、高温で焼結して保護膜として使用してもよい。その上に形成する熱硬化性樹脂膜は、LEDチップをボンディング工程、リフロー工程等に投入されることを想定し、ガラス転移点が160℃以上の耐熱性の高い樹脂が必要である。その意味において、耐熱温度が通常の樹脂の中では高いポリイミド系樹脂は最適である。ポリイミド樹脂として、感光基を有する感光性ポリイミド樹脂を用いる場合は、ウェーハ全面塗布後、通常のフォトリソグラフィ法でパターンが形成でき工程を簡略化することができる。しかし、一般的なポリイミド樹脂をシート状にチップ表面に形成後、ヒドラジン等でエッチングして利用してもよい。尚、感光基を有するものは、イミド結合反応を促進するためにキュアリングが必要であり、イミド化率60%以上になるような温度と時間で処理する必要がある。熱硬化性樹脂の厚みは、0.2〜20μmが望ましい。0.2μmより薄いと保護膜としての効果が充分でなく、20μmより厚い場合は、熱膨張率との差などにより剥離が生じやすい。保護膜はチップ側面からチップ上面に到るチップ全面を完全に覆うことが効果的であるが、チップ上面のみに保護膜を形成してもその効果は損なわれ無い。

【0007】

【作用】無機質の薄膜の上に樹脂薄膜を形成することにより、モールド樹脂として高応力のものを使用しても樹

脂は無機質に比べ柔らかいので樹脂薄膜がモールド樹脂の応力を緩和してくれるため、無機質の薄膜にかかる応力が小さくなる。従って無機質の薄膜のクラックの発生は少なくなり、またわずかなクラックが発生したとしてもその上に樹脂薄膜が形成されているのでそれにより保護される。樹脂薄膜によるモールド樹脂の応力緩和は無機質の薄膜がなくても同様であるが、樹脂薄膜だけでは耐湿性が十分でない。無機質の薄膜の上に樹脂薄膜を形成することにより始めて湿度による発光出力の劣化とモールド樹脂の応力による発光出力の低下を有効に防止できる。

【0008】

【実施例】

【実施例1】実施例としてGaAlAs発光ダイオード用エビタキシャル基板に複数個のLED素子を作った例を示す。その断面構造を図1に示す。エビタキシャル基板は面方位(100)のp型GaAs基板1に、液相エビタキシャル法にてZnドープのp型GaAlAsクラッド層(20μm)4を成長させ、その上に活性層としてZnドープp型GaAlAs層(1μm)2を成長させ、さらにその上にTeドープのn型GaAlAsクラッド層(40μm)3を成長させて作成した。その活性層のAl混晶比は発光波長が660nmとなるようAl<sub>0.35</sub>Ga<sub>0.65</sub>Asに調整した。

【0009】そのn型GaAlAsクラッド層の3表面にAuGe/Au(厚さはそれぞれ、1000Å/6000Å)電極材料を真空蒸着法で形成し、p型GaAs基板表面にはAuBe(厚さは、6000Å)電極5を真空蒸着法で形成した。n側の電極5は直径130μmφの領域をフォトリソグラフィによるレジスト材などで保護し、上記領域以外の領域をエッチング法で除去することで形成した。裏面となるp側の電極はベタ電極とした。レジスト材を除去後、N<sub>2</sub>雰囲気下420℃で5分間アロイングをして表面、裏面にオーミック電極を形成した。シラン及び亜酸化珪素を原料としたプラズマCVD法で酸化珪素を0.25μmとなるように堆積させた。その上に感光性ポリイミド(旭化成工業製PI-MELシリーズ、ガラス転移点355℃)をスピンコーターで均一に塗布した。フォトリソグラフィにより電極領域とダイシングストリート部9以外の領域を保護するようにパターンを形成し、HF-フッ化アンモニウム水溶液にて電極領域とダイシングストリート部の部分の酸化珪素を除去した。樹脂を硬化させるために、窒素雰囲気下350℃、60分熱処理を行った。ポリイミドの膜厚は3μmである。

【0010】ダイシングソーにて素子を切断し、LEDチップを形成した。その平面図を図2に示す。リードフレームにチップをダイマウント後、25μmの金線でワイヤーボンディングを行い、さらにエポキシ樹脂にてモールドランブを作製した。この試料100個について

高温・高湿通電試験（温度：60℃、湿度：95％RH、電流：13mA連続通電）を実施した。本方法で得られたLEDランプでは1000時間経過後の輝度残存率85％以上の規格を満たすものは、100％であった。特性は高い残存率を維持している。本実施例では、AlGaAs/GaAs系LEDを用いたが、GaAs赤外LED、GaP可視LEDについても同様な効果が得られた。

【0011】[実施例2] 実施例としてGaAlAs発光ダイオード用エピタキシャル基板に複数個のLED素子を作った例を示す。オーミック電極を形成までは、実施例1と同じである。シラン及びアンモニアを原料としたプラズマCVD法で窒化珪素を0.1μmとなるように堆積させた。その上に感光性環状オレフィン系樹脂（日本ゼオン製Zコートシリーズ、ガラス転移点168℃）をスピンコーターで均一に塗布した。フォトリソグラフィ法により電極領域とダイシングストリート部以外の領域を保護するようにパターンを形成し、HF-フッ化アンモニウム水溶液にて電極領域とダイシングストリート部の部分の窒化珪素を除去した。樹脂を硬化させるために、窒素雰囲気中で300℃、60分熱処理を行った。環状オレフィン系樹脂の膜厚は2μmであった。

【0012】ダイシングソーにて素子を切断し、LEDチップを形成した。切断前の断面構造は図1において酸化珪素7が窒化珪素8に代わるのみで他は図1と同様である。切断後のチップの平面を図1に示す。リードフレームにチップをダイマウント後、25μmの金線でワイヤーボンディングを行い、さらにエポキシ樹脂にてモールドシランブを作製した。この試料100個について高温・高湿通電試験（温度：60℃、湿度：95％RH、電流：13mA連続通電）を実施した。本方法で得られたLEDランプでは1000時間経過後の輝度残存率85％以上の規格を満たすものは、100％であった。特性は高い残存率を維持している。本実施例では、AlGaAs/GaAs系LEDを用いたが、GaAs赤外LED、GaP可視LEDについても同様な効果が得られた。

【0013】[比較例1] 実施例としてGaAlAs発光ダイオード用エピタキシャル基板に複数個のLED素子を作った例を示す。オーミック電極を形成までは、実施例1と同じである。シラン及び亜酸化窒素を原料としたプラズマCVD法で酸化珪素を0.25μmとなるように堆積させた。フォトリソグラフィ法により電極領域とダイシングストリート部以外の領域を保護するようにレジストパターンを形成し、HF-フッ化アンモニウム水溶液にて電極領域とダイシングストリート部の部分の酸化珪素を除去した。

【0014】ダイシングソーにて素子を切断し、LEDチップを形成した。その断面構造を図3に示す。リードフレームにチップをダイマウント後、25μmの金線で

ワイヤーボンディングを行い、さらにエポキシ樹脂にてモールドシランブを作製した。この試料100個について高温・高湿通電試験（温度：60℃、湿度：95％RH、電流：13mA連続通電）を実施した。本方法で得られたLEDランプでは1000時間経過後の輝度残存率85％以上の規格を満たすものは、92％であった。本方法で得られた従来法のLEDランプでは1000時間経過後の輝度残存率の規格を満たさないランプがあった。本発明の実施例に比べ信頼性が劣る。

【0015】[比較例2] 実施例としてGaAlAs発光ダイオード用エピタキシャル基板に複数個のLED素子を作った例を示す。オーミック電極を形成までは、実施例1と同じである。感光性ポリイミド（旭化成工業製PIMELシリーズ、ガラス転移点355℃）をスピンコーターで均一に塗布した。フォトリソグラフィ法により電極領域とダイシングストリート部以外の領域を保護するようにパターンを形成した。樹脂を硬化させるために、窒素雰囲気中で350℃、60分熱処理を行った。ポリイミドの膜厚は3μmである。

【0016】ダイシングソーにて素子を切断し、LEDチップを形成した。その断面構造を図4に示す。リードフレームにチップをダイマウント後、25μmの金線でワイヤーボンディングを行い、さらにエポキシ樹脂にてモールドシランブを作製した。この試料100個について高温・高湿通電試験（温度：60℃、湿度：95％RH、電流：13mA連続通電）を実施した。本方法で得られたLEDランプでは1000時間経過後の輝度残存率85％以上の規格を満たすものは、90％であった。

【0017】本方法で得られた従来法のLEDランプでは1000時間経過後の輝度残存率の規格を満たさないランプがあった。本発明の実施例に比べ信頼性が劣る。

【0018】

【発明の効果】本発明によれば、半導体表面を酸化珪素などの無機質の薄膜とポリイミドなどの熱硬化性樹脂の薄膜からなる複合膜を形成させることにより、酸化珪素単層やポリイミド単層で得られなかった信頼性の高い防湿性が得られる。高温・高湿通電試験において、高い信頼特性が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1、2のLED素子平面図。

【図2】実施例1、2のLED素子の断面図。

【図3】比較例1のLED素子の断面図。

【図4】比較例2のLED素子の断面図。

【符号の説明】

1 GaAs基板

2 活性層

3 nクラッド層

4 pクラッド層

5 オーミック電極

6 熱硬化性樹脂

(5)

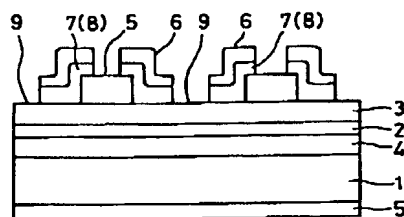
特開平8-298341

7 酸化珪素  
8 窒化珪素

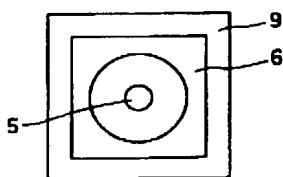
\* 9 ダイシングストリート

\*

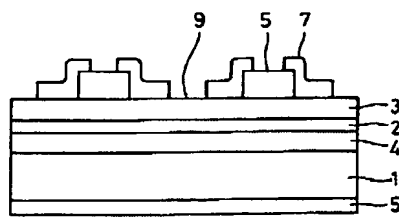
【図1】



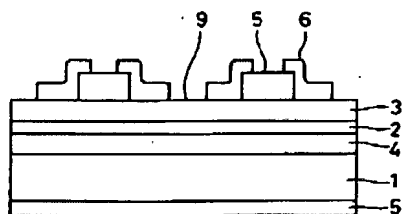
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 白田 雅彦  
埼玉県秩父市大字下影森1505昭和電工株式  
会社秩父工場内  
(72)発明者 亀村 高行  
埼玉県秩父市大字下影森1505昭和電工株式  
会社秩父工場内

(72)発明者 吉岡 敏  
埼玉県秩父市大字下影森1505昭和電工株式  
会社秩父工場内  
(72)発明者 菅原 拓郎  
埼玉県秩父市大字下影森1505昭和電工株式  
会社秩父工場内